**Imobilização de TiO2 em couro bovino atanado**

**Fernanda V. Silva1\*, Julia M. Coletti1, Marla A. Lansarin1**

*1Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – Departamento de Engenharia Química.*

*\*e-mail: fernanda.silva@ufrgs.br*

Resumo/Abstract

RESUMO – A presença de um fotocatalisador pode conferir aos materiais propriedades autolimpantes. Assim, couro bovino curtido ao tanino foi tratado com ácido succínico com o objetivo de fixar TiO2 na sua superfície. As amostras foram avaliadas através de microespectroscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA) e por FTIR-AR, tendo sua atividade fotocatalítica sido medida através da variação de cor de uma tinta indicadora. As análises de FTIR-ATR mostraram que o tratamento com ácidos succínico não danifica a estrutura colagênica do couro e a esterificação das fibras de colágeno permite a ligação com o fotocatalisador. As microscopias mostram, corroboradas pelos ensaios de TGA, que, na presença de ácido, há um aumento da massa de TiO2 imobilizada na superfície do couro. Finalmente, o tratamento dado às amostrasconferiu atividade fotocatalítica à sua superfície.

*Palavras-chave: ácidos policarboxílicos, ligantes, colágeno.*

ABSTRACT – A photocatalyst can give to materials self-cleaning properties. Thus, vegetable tanned bovine leather was treated with succinic acid in order to fix TiO2 on its surface. Treated samples were evaluated by scanning electron microspectroscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA) and by FTIR-AR, having its photocatalytic activity measured by photocatalytic activity indicator ink (paii). The FTIR-ATR analyzes showed that the treatment with polycarboxylic acids does not damage the leather collagen structure and collagen fibers esterification allows photocatalyst binding. SEM images showed, along with TGA results, that, in the presence of acid, there is a mass increase of TiO2 immobilized on the leather surface. Finally, the treatment given photocatalytic activity to the samples surfaces.

*Keywords: polycarboxilic acids, crosslinking, collagen.*

## Introdução

Diferentes metodologias vêm sendo usadas para a aplicação de fotocatalisadores em couro. Dentre as mais utilizadas destacam-se: imersão em fase líquida, seguida de enxugamento e cura (1-2) e spray (3-4).

A fixação do semicondutor à superfície requer o uso de ligantes, como os ácidos policarboxílicos, capazes de se conectar quimicamente aos grupos funcionais (OH) e ao TiO2 (5-6). Desta maneira, o objetivo do presente trabalho é estudar a imobilização de TiO2 na superfície do couro curtido ao tanino, utilizando ácido succínico (AS) como ligante químico.

## Experimental

*Metodologia*

*Imobilização do fotocatalisador:* Amostras de couro medindo 4 x 4 cm foram submersas em soluções de ácido succínico 1% (m/m), na presença de hipofosfito de sódio, por 1h e secas em estufa a 30°C. As amostras tratadas foram imersas em dispersão de TiO2 5 g.L-1 por 1 hora, sendo secas a temperatura ambiente.

Espectrometria com transformada de Fourier FTIR-ATR foi utilizada, entre 650-4000 cm-1, para identificação da ligação dos grupos carboxílicos dos ácidos e as fibras do colágeno presentes na superfície do couro.

A morfologia e a composição da superfície foram observadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para uma avaliação da massa de catalisador depositado na superfície das amostras de couro, ensaios foram realizados em termobalança, usando-se ar sintético. A faixa de temperatura aplicada neste estudo foi de 15°C a 700°C com taxa de aquecimento de 15°C/min. A atividade fotocatalítica das amostras tratadas foi mensurada através de metodologia disponível na literatura (7).

## Resultados e Discussão

*FTIR-ATR das amostras tratadas com APC*

A caracterização por FTIR-ATR (Figura 1) mostra similaridade de bandas nas amostras analisadas, as quais são características da amida I (1630 cm-1), amida II (1545 cm-1), amida III (1300-1200 cm-1) e cadeias polipeptídicas do colágeno (1238-1030 cm-1)(8-9).

 Os espectros obtidos após o tratamento com ácido succínico, não registraram dano à estrutura colagênicas das amostras. A banda localizada na região de 1700 cm-1 se relaciona com a esterificação acarretada pelos ácidos policarboxílicos (10), sendo observada na Figura 1 na região de 1715 cm-1, indicando a ligação entre o grupo funcional hidroxila do colágeno com o ácido succínico.



**Figura 1.** Espectros FTIR-ATR das amostras de couro tratadas com ácido succínico (Couro\_AS) e couro sem tratamento.

*Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise termogravimétrica das amostras com TiO2 imobilizado*

As micrografias (Figura 2), para o couro sem tratamento e para amostra tratada com ligante, permitem ver que ambas se encontram recobertas por TiO2. Além disso, uma maior quantidade de partículas está presente na superfície da amostra tratada (b), indicando que o ligante está exercendo seu papel.



 (a) (b)

**Figura 2**. Micrografias após a deposição de TiO2 nas amostras de couro sem tratamento (a) e amostras de couro com tratamento de ácido succínico (b), (2500x)

**Figura 3**:TGA das amostras de couro [● Couro; ● Couro/TiO2; ● Couro/AS/TiO2]

As observações da Figura 2 foram confirmadas pelas análises termograviméticas (Figura 3), as quais mostram que uma maior massa residual é obtida quando a amostra é tratada com ácido succínico. Por se tratar de um ensaio realizado em atmosfera de ar sintético, o resíduo do cadinho é, majoritariamente, TiO2.

*Atividade Fotocatalítica das amostras tratadas*

A atividade fotocatalítica das amostras foi medida através da mudança de cor da tinta indicadora (TIF) quando submetidas à irradiação. Os resultados foram reunidos na Figura 4, onde se observa que na ausência de TiO2 (C), não ocorre mudança na coloração da TIF. A presença de ácido succínico (C-AS-TiO2) torna a atividade mais efetiva, chegando a cerca de 30% de degradação em 30 min de irradiação. As amostras nas quais o TiO2 foi depositado na ausência de ligante (C-TiO2) apresentaram cerca de 10% de degradação no mesmo período.



**Figura 4.** Atividade fotocatalítica das amostras: ■: C (sem TiO2); ●: C-TiO2 (TiO2, sem ligante); ▲: C-AS-TiO2 (TiO2 e ligante)

## Conclusões

As análises de FTIR comprovaram a ligação do ácido succínico às fibras do colágeno e que, nas condições estudadas, não houve danos significativos à estrutura colagênica das amostras. Além disso, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Análise termogravimétrica mostraram um incremento na massa de TiO2 imobilizado na superfície das amostras tratadas. Assim, os resultados apresentados neste trabalho comprovam que o ácido succínico pode ser usado como ligante para a imobilização de TiO2 em amostras de couro e que sua presença resulta em atividade fotocatalítica da superfície das amostras de couro bovino atanado.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Evonik pelas amostras de TiO2, à UFRGS/PPGEQ e FEEVALE pelo apoio na realização dos experimentos e à FAPERGS pela bolsa IC.

## Referências

1. Lkhagvajav, N. et al.*Braz J. Microb*., **2015**, 46, 41-48.
2. Carvalho, I. et al. *Sc. Tec. Mat.,* **2018***, 30,* 60-68.
3. Ignat M. et al. *Ind Textila*, **2016**, 67 (5), 308-313.
4. Gaidau, C. et al.*Rev. Chim*, **2018**, 69 (4), 767-771.
5. G. Liu, et al. J. Coll. Int. Sci., **2018**, v.514, 338-348.
6. S. Ramkumar et al., Rev de Pielărie Încălţăminte, 2017, 17 (4), 181-192.
7. C. D. Zanrosso. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.
8. Sebestyén, Z. et al. *J Anal. App. Pyrol.,* **2022**, 162, 1-12.
9. Ngwabebhoh, F. A. et al. *Coat.*, **2023**, 13, 608, 1-15.
10. Meilert, K. T, Laub, D, Kiwi, J. *J. Mol. Cata. A: Chem.,* **2005**, 237, 101-108.